

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Заремби Назара Васильовича «Інтерметалічні фази у системах $RENiIn-RENiM$ ($RE = La, Ce$; $M = Al, Ga, Ge$) та споріднених до них», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Заремби Назара Васильовича присвячена дослідженню фазових рівноваг у потрійних системах за участю рідкісноземельних, перехідних металів та р-металів III та IV груп ПС, встановленню областей існування твердих розчинів на основі проміжних інтерметалічних фаз, вивченню їх кристалічної структури, електрофізичних властивостей. Пошук нових матеріалів з комплексом прогнозованих фізико-хімічних та електрофізичних властивостей для потреб електронної техніки залишається одним із пріоритетних напрямків неорганічного матеріалознавства. Основою пошуку нових сполук з необхідними властивостями є аналіз взаємодії у багатокомпонентних системах, що дозволяє визначити склад проміжних складних сполук, підібрати оптимальні умови їх синтезу. У свою чергу, кристалохімічні дослідження складних сполук дозволяють встановити природу хімічного зв'язку, взаємозв'язок між структурою та властивостями, що сприяє одержанню матеріалів із прогнозованими властивостями. Перспективним в цьому аспекті є дослідження систем за участю лантаноїдів, перехідних металів та металів підгрупи Алюмінію (Al, In, Ga). Унікальні властивості окремих складових компонентів, їх електронна будова (наявність р-, d-, f-оболонки) повинні приводити до утворення різних за складом та властивостями тернарних та більш складних сполук з комплексом необхідних електрофізичних властивостей. Саме тому дослідження, якому присвячена дисертаційна робота Заремби Назара Васильовича є **актуальним**, має як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота Заремби Н.В. виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка у відповідності до держбюджетних тем: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ державної реєстрації 0115U003257), «Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів» (№ державної реєстрації 0117U007192), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ державної реєстрації 0118U003609). Необхідно відмітити, що частина експериментальних досліджень була проведена під час наукового стажування дисертанта в Технічному університеті м. Мюнхена (Німеччина) в рамках дослідницької стипендії фонду DAAD.

Дисертаційна робота Заремби Назара Васильовича «Інтерметалічні фази у системах $RENiIn-RENiM$ ($RE = La, Ce$; $M = Al, Ga, Ge$) та споріднених до них» складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та додатків, викладена на 235 сторінках (основний текст 208 сторінок), містить 104 рисунки, 83 таблиць, 3 додатки, список літератури складається із 123 найменувань.

У *вступі* дано обґрунтування актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* роботи представлені відомості про потрійні системи {La, Ce}–{Ni, Cu}–{In, Al, Ga, Ge}, детально проаналізовано кристалічні структури сполук, що в них утворюються, проаналізовано фізичні властивості тернарних сполук складу $RETM$ ($T = Ni, Cu; M = In, Al, Ga, Ge$).

Другий розділ присвячено огляду методів синтезу зразків і методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Дисертантом використано сучасні методи дослідження: для встановлення фазових рівноваг у системах рентгенівський фазовий та мікроструктурний аналізи, для встановлення якісного і кількісного складу сплавів та монокристалів локальний рентгеноспектральний аналіз (EDX) у поєднанні з скануючою електронною мікроскопією, для дослідження кристалічних структур сполук рентгеноструктурний аналіз, вимірювання магнітних властивостей та теплоємності, сучасне обладнання як Львівського національного університету (Центр колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук»), так провідних наукових установ Європи (Німеччина, Польща), кристалохімічні розрахункові програми PowderCel, WinXPow, FullProf, JANA2006, SHELXS, SHELXL та програмного пакету квантово-хімічних розрахунків електронної структури TB-LMTO-ASA, що вказує на *надійність* та *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* викладено результати вивчення фазових рівноваг у системах $RENiIn-RENiM$ ($RE=La,Ce; M=Al,Ga,Ge$) та споріднених до них, побудові ізотермічних перерізів при 873 К, визначення границь існування твердих розчинів на основі вихідних та проміжних інтерметалічних сполук, вивчення кристалічної структури інтерметалічних фаз, вимірюванню електрофізичних (температурної залежності магнітної сприйнятливості) та фізико-хімічних (температурної залежності теплоємності) властивостей.

У *четвертому розділі* представлено порівняння характеру фізико-хімічної взаємодії у системах $RENiIn-RENiM$ ($RE=La,Ce; M=Al,Ga,Ge$) між собою та спорідненими системами за участю РЗМ та елементів IIIa та IVa груп ПС, встановлено закономірності формування проміжних інтерметалічних сполук та твердих розчинів на їх основі, розглянуто кристалохімічні особливості досліджуваних сполук.

Основні положення дисертаційної роботи Заремби Н.В., *наукова новизна її результатів* достатньо обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її *новизну*, можна відмітити:

- вперше дисертантом вивчено фазові рівноваги в потрійних системах $RENiIn-RENiM$ ($RE=La,Ce; M=Al,Ga,Ge$), побудовано відповідні ізотермічні перерізи при 873 К; встановлено, що системи $LaNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$), $RENiIn_{1-x}Ge_x$ та

$RECuIn_{1-x}Ga_x$ ($RE = La, Ce$) характеризуються утворенням граничних твердих розчинів заміщення зі структурою вихідних компонентів, для церійвмісних систем $CeNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) характерним є формування 6 необмежених рядів твердих розчинів на основі тернарних сполук;

- вперше визначено кристалічну структуру 3 нових тетраарних фаз (складів твердих розчинів), які утворюються в системах систем $CeNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$), а саме $CeNiIn_{0,79}Al_{0,21}$, $CeNiIn_{0,46}Al_{0,54}$, $CeNiIn_{0,22}Ga_{0,78}$ (СТ ZrNiAl);
- дисертантом встановлено утворення граничних твердих розчинів заміщення складу $REPt_{1-0,7}Ge_{0-0,3}In$ під час розчинення германію у сполуках типу $REPtIn$ ($RE = La, Ce$), на основі рентгеноструктурних досліджень розраховані параметри атомів у кристалічній структурі, аналіз зміни параметрів елементарної комірки дав можливість встановити механізм формування твердих розчинів;
- вперше досліджено та встановлено кристалічну структуру 10 нових тернарних алюмінідів: $i9-CeNi_{2,09}Al_{2,91}$, $EuPt_2Al_3$, $EuIr_2Al_4$, $Ca_{0,265}Yb_{0,735}Ni_3Ge_2$ (новий структурний тип IMC), $La_3Ni_4Al_2$ (структурний тип AlB_2), $o-PrNiAl$ (структурний тип CePdAl), $CeNi_{2+x}Al_{3-x}$, $PrNi_{2+x}Al_{3-x}$, $ErNi_{2+x}Al_{3-x}$, $YbNi_{2+x}Al_{3-x}$ (структурний тип $CaCu_5$);
- вперше одержано та визначено кристалічну структуру сполук еквіатомних складів $LaNiGe$ (СТ LaPtSi), $REIrIn$ ($RE = La, Pr, Nd$) (СТ ZrNiAl), $SmPt_2In_2$ (СТ CePt₂In₂), $ErNi_3Ge_2$ (власний СТ, ПГ P-6), $LaNiIn_{0,43}Ga_{0,57}$ (СТ CeCoAl), а також інтерметалідів складів $Yb_{0,685}Ca_{0,315}NiGe$ (СТ TiNiSi), $Ca_{0,98}Yb_{0,02}NiGe$ (СТ MnAlGe), $Ca_{0,265}Yb_{0,735}Ni_3Ge_2$ (власний СТ, ПГ P6/m);
- дослідження магнітних та електротранспортних властивості сполук показали, що $LaNiGe$ та $LaNiIn_{0,43}Ga_{0,57}$ є типовими представниками парамагнетиків Паулі, магнітну поведінку сполуки $SmPt_2In_2$ описує модифікований закон Кюрі-Вейса;
- вперше розраховано електронної структури з точки зору функції електронної локалізації (ELF) досліджуваних сполук, що дало можливість встановити тип хімічного зв'язку;
- проведено порівняльний аналіз взаємодії $RENiIn-RENiM$ ($RE=La,Ce$; $M=Al,Ga,Ge$) між собою та спорідненими системами за участю PЗМ та елементів IIIa та IVa груп ПС, що допомогло виявити закономірності у формуванні проміжних сполук, взаємозв'язок між хімічним складом та кристалічною будовою складних інтерметалічних фаз.

Практична значимість виконаних досліджень є цілком обґрунтованою.

Одержані результати щодо характеру взаємодії, синтезу нових тернарних сполук та твердих розчинів на їх основі, вивчення їх кристалічних структур і властивостей є науковою основою для цілеспрямованого пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки, розширюють знання про закономірності взаємодії у багатокомпонентних

системах. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у досліджуваних інтерметалічних у системах $RENiIn-RENiM$ дає можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в багатьох інших споріднених системах, а також може бути використаний в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства. Отримані кристалографічні дані є важливими для кристалохімії (деякі з них увійшли до бази Кембриджського центру кристалографічних даних).

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, її оформлення відповідає існуючим вимогам.

Зміст автореферату достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи, що відображено у 15-и публікаціях дисертанта – 5 статей у фахових виданнях (2 індексуються наукометричними базами Scopus та WoS), 10 тезах доповідей на наукових міжнародних та вітчизняних конференціях.

Щодо змісту дисертаційної роботи Заремби Н.В. є певні зауваження та побажання, а саме:

1. На мою думку слід було більш детально описати завдання дослідження (стор.7), адже вони повинні узгоджуватися з висновками по дисертаційній роботі.

2. Чому за споріднені до Al взято метали Ga, In у почетверних фазах типу $REAl_{1-x}M_x$ зрозуміло (метали IIIA групи ПС), то вибір Ge (p-метад IVA групи) необхідно було в дисертації обґрунтувати. Також потребує обґрунтування дослідження кристалічної структури та електрофізичних властивостей сполук $PrNi_{2,31}Al_{2,69}$, $ErNi_{2,23}Al_{2,77}$, $YbNi_{2,31}Al_{2,69}$, o- $PrNiAl$, $EuNi_{0,18}Al_{1,77}$, $SmPt_2In_2$ та ряду інших (в меті дисертаційного дослідження вказано на використання в якості РЗМ тільки лантанодів La та Ce).

3. На рис.1.1 (стор.13) представлено ізотермічні перерізи потрійних систем La(Ce)–Ni–In тернарні фази пронумеровані, проте відповідність складів тернарних сполук певним номерам не представлено. Якщо в підписах до рисунку вони відсутні, то слід було синхронізувати нумерацію із складами сполук таблиці 1.1 (стор.12) «Кристалографічні характеристики тернарних сполук». Аналогічно із сполуками систем систем La–Ni–Al (рис.1.2а,б, табл.1.2, стор.15-16), систем La(Ce)–Ni–Ga (рис.1.3, табл.1.3, стор.19-20), La(Ce)–Ni–Ge (рис.1.4, табл.1.4, стор.21-22), La(Ce)–Cu–In (рис.1.5, табл.1.5, стор.24-25).

4. В методиках щодо синтезу зразків для дослідження (стор.36) вказано, що контроль складу отриманих зразків проводили шляхом порівняння маси синтезованих сплавів із масою вихідної шихти (відхилення не перевищувало 1%). Порівняння маси підтверджує «Закон збереження маси (Ломоносова-Лавуазьє)», проте хімічний склад утворених нових фаз можна встановити тільки аналітичними методами або використанням електронної дисперсійної рентгеноскопії (EDX).

5. Дещо не в повному обсязі описано методику отримання монокристалів. Не наведено температурні режими синтезу (максимальна температура, температура гомогенізації, швидкісні параметри (швидкість нагрівання та охолодження).

Також не вказано чи одержано цілісні монокристалічні зразки або їх відбирали із суміші полікристалів, не наведено габітус монокристалів.

6. На рис.3.2 (стор.43) представлено зміну параметрів елементарної комірки твердих розчинів $\text{LaNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ системи LaNiIn-LaNiAl в області складів $x=0\div 0,2$ та $x=0,6\div 1$ (за вмістом Al), які є однофазними. Проте в таблиці 3.1 (стор.42) ці сплави є багатофазними. Якщо ці сплави є багатофазними, то про зміну параметрів елементарної комірки твердих розчинів говорити не коректно. Теж саме стосується систем CeNiIn-CeNiAl (рис.3.4, таблиця 3.2, стор.43-46), LaNiIn-LaNiGa (рис.3.6, таблиця 3.5, стор.48-49).

7. Дисертантом стверджується, що в системі CeNiIn-CeNiGa утворюється неперервний ряд твердих розчинів $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (стор.50). Проте в табл.3.6 для складів в області збагаченій Ga ($x=0,5\div 0,95$) з'являється друга фаза $\text{Ce}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$, а потім $\text{Co}(\text{NiGa})_{0,5}$, що вказує на можливий розрив взаємної розчинності компонентів (також на рис.3.8, стор.52 спостерігається відхилення від закону Вегарда у зміні параметрів елементарної комірки). Далі в тексті говориться «Оскільки профілі дифрактограм і фазовий склад литого і відпаленого за температури 873 К зразка складу $\text{CeNiIn}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}$ є майже однаковими (рис. 3.7 б, в), то можна вважати, що досліджена нами фаза плавиться конгруентно». Як склад твердого розчину може плавитись конгруентно?

8. При дослідженні взаємодії компонентів у системі LaNiIn-LaNiAl при 873 К (стор.67) встановлено існування сполуки з невідомою структурою. Методом EDX аналізу встановлено її склад – $\text{La}_{0,35}\text{Ni}_{0,40}\text{Al}_{0,25}$. Чому тоді кристалічну структуру представлено для сполуки $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$? Яким методом було встановлено саме цей склад тернарної сполуки?

9. В дисертації, на мою думку, слід було узгодити представлення сполук, твердих розчинів та систем. Наприклад: запис $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ дисертант використовує для позначення системи (слід використовувати запис CeNiIn-CeNiGa), сполука складу $\text{LaNi}_{0,33}\text{In}_{1,67}$ (сполуки характеризуються цілочисленним співвідношенням атомів у молекул, тому слід використовувати запис La_3NiIn_5), у структурі сполуки $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$ (слід у структурі сполуки *кристалохімічного* складу $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$) та інші.

Однак, вказані зауваження не стосуються основних положень дисертаційної роботи Заремби Н.В. і не знижують її наукової цінності. Значний об'єм експериментальних досліджень, одержаний масив вагомих результати та їх інтерпретація, які пройшли належну апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових форумах, дозволяє вважати дисертаційну роботу **закінченим науковим дослідженням**.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота Заремби Назара Васильовича «Інтерметалічні фази у системах RENiIn-RENiM ($\text{RE} = \text{La, Ce}$; $\text{M} = \text{Al, Ga, Ge}$) та споріднених до них» за об'ємом, науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та ґрунтовністю висновків повністю відповідає

вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

12.02.2021 року

Офіційний опонент:

завідувач кафедри неорганічної хімії

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,

доктор хімічних наук, професор

Барчій І.Є.

Підпис доктор хімічних наук, професора Барчій І.Є. засвідчую:

Вчений секретар

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,

кандидат технічних наук, доцент



Мельник О.О.